

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年7月29日 (29.07.2004)

PCT

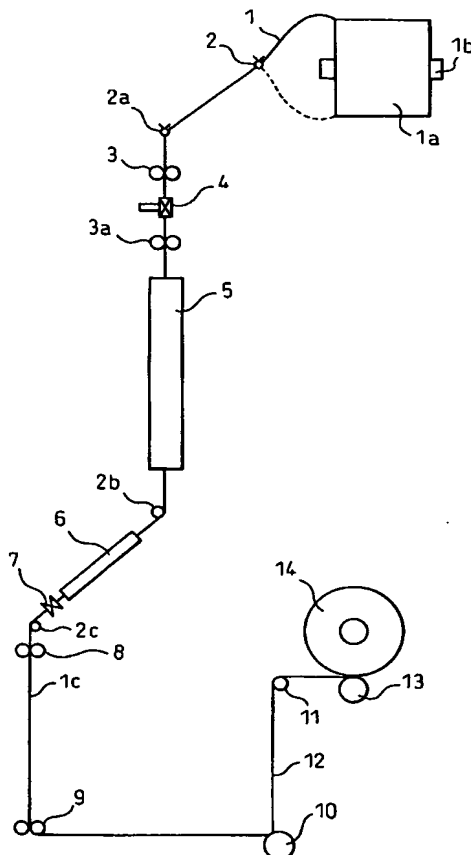
(10) 国際公開番号
WO 2004/063437 A1

- (51) 国際特許分類⁷: D01F 6/62, C08G 63/87 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016966 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 小西 正洋 (KONISHI, Masahiro) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 益田 剛 (MASUDA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 逢坂 浩幸 (OSAKA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒791-8041 愛媛県 松山市 北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 服部 啓次郎 (HATTORI, Kei-jiro) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都 千代田区 内幸町 2 丁目 1 番 1 号 帝人株式会社内 Tokyo (JP).
(22) 国際出願日: 2003年12月26日 (26.12.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2003-8161 2003年1月16日 (16.01.2003) JP
特願2003-70083 2003年3月14日 (14.03.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人ファイバー株式会社 (TEIJIN FIBERS LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府 大阪市中央区 南本町一丁目 6 番 7 号 Osaka (JP). (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都 港区 虎ノ門 三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: POLYESTER FIBER AND FALSE TWIST YARN COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリエステル繊維及びそれを含む仮撚加工糸



(57) **Abstract:** Polyester fibers having a single-fiber fineness of 0.1 to 1.0 dtex are produced from a polyester polymer obtained by condensation-polymerizing an aromatic dicarboxylate in the presence of a catalyst which comprises a mixture of a titanium compound ingredient (A) comprising a titanium alkoxide and at least one product of the reaction of the titanium alkoxide with a specific carboxylic acid or anhydride thereof and a specific phosphorus compound ingredient (B) and/or comprises a product of the reaction of a titanium compound ingredient (C) with a specific phosphorus compound ingredient (D). The fibers obtained have a satisfactory color tone (low value of b) and stable suitability for false twisting with stretching and are excellent in appearance and performance.

[続葉有]



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッ

パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

チタンアルコキシト^{*}及びそれと特定のカルボン酸又はその無水物との生成物の1種以上からなるTi化合物成分(A)と、特定のP化合物成分(B)との混合物、及び／又は Ti化合物成分(C)と、特定の特定のP化合物成分(D)との反応生成物を含む触媒の存在下で、芳香族ジカルボキシルトエステルを重縮合して得られたポリエステルポリマーから、0.1～1.0dtexの単繊維繊度を有するポリエステル繊維を製造する。得られた繊維は良好な色調(低b値)、安定した延伸仮撚加工性を有し、外観及び性能に優れている。

明 細 書

ポリエステル繊維及びそれを含む仮撚加工糸

技術分野

本発明はポリエステル繊維及びそれを含む仮撚加工糸に関するものである。より詳しく述べるならば、本発明は良好な色調及び優れた仮撚加工性を有するポリエステル繊維及びそれを含む仮撚加工糸に関するものである。

背景技術

近年、1 dtex以下のポリエステル細繊維度繊維を用いた織編物、及びそれから製造された各種繊維製品は、柔らかく、スエード調の風合いが得られるため、盛んに用いられるようになった。また、上記繊維を延伸仮撚加工したポリエステル仮撚加工糸は、これを布帛にした時、風合いが柔らかいだけでなく、保温性、吸水、吸湿性などにも優れているので、衣料をはじめ、インテリア、車輛の内装・シートなど幅広い用途で使われるようになってきた。このような細繊維度のポリエステル繊維は、製糸が難しく、このため従来様々な改良方法が提案されている（例えば、特許第 3043414号公報（特許文献 1 など））。

しかしながら、通常のポリエステルの熔融紡糸においては、紡糸時間の経過と共に、紡糸口金吐出孔周辺に異物（以下、単に口金異物と記すことあり）が生成して、付着・堆積し、これが熔融ポリマーの正常な流れを阻害し、吐出糸条の屈曲、ピクツキ、旋回等（以下、単に異常吐出現象と記すことあり）が進行し、ついには吐出されたポリマー糸条が紡糸口金面に付着して断糸するという現象が起

こる。

特に、前述のような、単繊維繊度が1 dtex以下の細繊度のポリエステル繊維を熔融紡糸し、これを引き取る際には、前記口金異物が、熔融ポリマーの吐出状態に及ぼす影響が大きく、短時間で異常吐出現象が発生して、得られる糸条に毛羽が多発し、さらに頻繁に断糸がおこり、連続して紡糸運転することが困難となる。また、吐出ポリマーの繊維状流の冷却・固化の過程で繊維構造に斑が発生し、得られたポリエステル繊維は品質斑を内在したものとなり、この繊維糸条を延伸仮撚加工に供した場合、これが毛羽、断糸を多発する原因となる。

このような口金異物の付着・堆積原因は、ポリエステル中に存在するアンチモンに起因することが知られている。このアンチモンは、ポリエステル製造の際に用いられた重縮合触媒に由来するものである。アンチモン含有触媒は、ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート触媒として、優れた重縮合触媒性能を有していること、また得られるポリエステル繊維が良好な色調を有していることなどの理由により、最も広く実用されており、従って、従来のポリエステル繊維中に、広く存在している。

これに対して、前記アンチモン化合物以外の重縮合触媒、例えば、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも知られている。このようなチタン化合物を使用した場合、上記のような、口金異物の付着・堆積は減少するけれどもポリエステルポリマー自身の色調において黄色味が強くなり、ポリエステル繊維として衣料用途に使用できない色調となるという問題がある。

発明の開示

本発明の目的は、従来のポリエステル繊維及びそれを含む仮撚加

工糸の上記問題点を解消し、色調が良好で、仮撚加工性に優れたポリエステル繊維、及びそれを含み、毛羽のない、又は少ない高品質の仮撚加工糸を提供することにある。

上記目的は本発明のポリエステル繊維及びそれを含む仮撚加工糸により達成される。

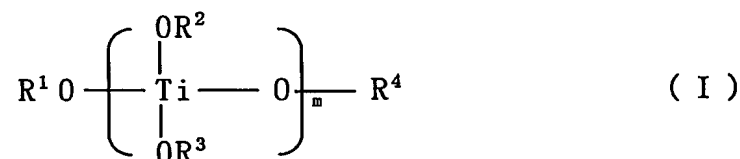
本発明のポリエステル繊維は、ポリエステルポリマーを主成分として含有し、0.1～1.0dtexの単繊維繊度を有する繊維であって、

前記ポリエステルポリマーが、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の存在下に、重縮合して得られたものであり、

前記触媒が、下記混合物（１）及び反応生成物（２）から選ばれた少なくとも１種を含むものであって、

前記触媒用混合物（１）が、下記成分（Ａ）及び（Ｂ）：

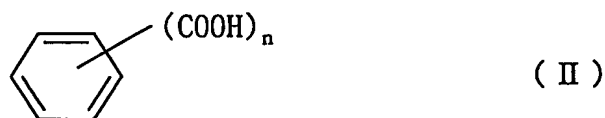
（Ａ）（ａ）下記一般式（Ｉ）：



〔上記式（Ｉ）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ互に独立に、アルキル基及びフェニル基から選ばれた１種を表し、 m は１～４の整数を表し、 m が２、３又は４の整数を表すとき、２個、３個又は４個の R^2 及び R^3 は、それぞれ互に同一であってもよく、或は互に異なってもよい。〕

により表されるチタンアルコキシド、及び

（ｂ）前記一般式（Ｉ）のチタンアルコキシドと、下記一般式（Ⅱ）：

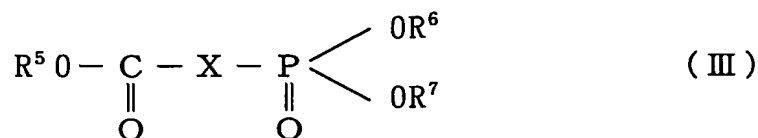


〔上記式（Ⅱ）中、 n は、2～4の整数を表す〕

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物からなるチタン化合物成分（A）と、

（B）下記一般式（Ⅲ）：



〔但し、上記式（Ⅲ）中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ他から独立に、1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 X は、 $-\text{CH}_2-$ 基及び $-\text{CH}(\text{Y})-$ 基（但し、 Y はフェニル基を表す）から選ばれた1種を表す〕

により表される少なくとも1種の化合物からなるリン化合物成分（B）との混合物であって、

前記触媒用混合物（1）は、前記チタン化合物成分（A）に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比（%） M_{Ti} 及びリン化合物成分（B）に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比（%） M_P が、下記関係式（i）及び（ii）：

$$1 \leq M_P / M_{Ti} \leq 15 \quad (\text{i})$$

$$10 \leq M_P + M_{Ti} \leq 100 \quad (\text{ii})$$

を満足する配合量で用いられ、

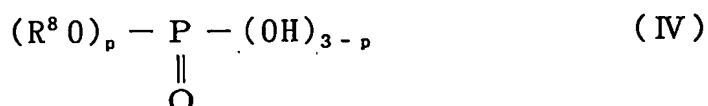
前記反応生成物（2）は、下記成分（C）及び（D）：

（C）（c）前記一般式（Ⅰ）により表されるチタンアルコキシド、及び

(d) 前記一般式 (I) のチタンアルコキシドと、前記一般式 (II) により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物からなるチタン化合物成分 (C) と、

(D) 下記一般式 (IV) :



[上記式 (IV) において、 R^8 は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基又は 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリール基を表し、 p は 1 又は 2 の整数を表す。]

により表される少なくとも 1 種の化合物からなるリン化合物成分 (D) と、

の反応生成物である

ことを特徴とするものである。

本発明のポリエステル繊維において、前記触媒用混合物 (1) の成分 (A) 及び前記触媒用反応生成物 (2) の成分 (C) の各々において、チタンアルコキシド (a) 及びチタンアルコキシド (c) の各々と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比が 2 : 1 ~ 2 : 5 の範囲内にあることが好ましい。

本発明のポリエステル繊維において、前記触媒用反応生成物 (2) において、成分 (D) の成分 (C) に対する反応量比が、成分 (D) に含まれるリン原子のモル量の成分 (C) に含まれるチタン原子のモル量の比 (P/Ti) に換算して、1 : 1 ~ 3 : 1 の範囲内にあることが好ましい。

本発明のポリエステル繊維において、前記触媒用反応生成物 (2) に用いられる一般式 (IV) のリン化合物は、モノアルキルホスフ

エートから選ばれることが好ましい。

本発明のポリエステル繊維において、前記ジアルキル芳香族ジカルボキシレートエステルは、チタン化合物含有触媒の存在下に、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、アルキレングリコールとのエステル交換反応により製造されたジエステルであることが好ましい。

本発明のポリエステル繊維において、前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、及びジフェノキシエタンジカルボン酸から選ばれ、前記アルキレングリコールが、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール及びドデカメチレングリコールから選ばれることが好ましい。

本発明のポリエステル繊維において、前記ポリエステルポリマーが、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートから選ばれることが好ましい。

本発明のポリエステル繊維において、前記ポリエステルポリマーが0.45～0.70の固有粘度（35℃のオルソクロロフェノール溶液の粘度から測定）を有することが好ましい。

本発明の仮撚加工糸は前記本発明のポリエステル繊維を含むものである。

本発明の仮撚加工糸において、前記ポリエステル繊維仮撚加工糸のL* a* b*表色系（JIS Z 8729）における、L*値とb*値との差が、91.0～99.0の範囲内にあることが好ましい。

図面の簡単な説明

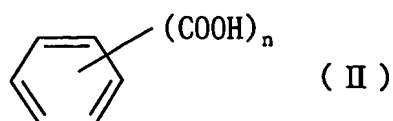
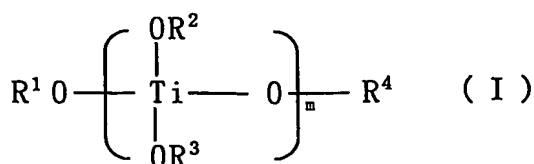
図1は、本発明のポリエステル含有仮撚加工糸の製造工程の一例を示す説明図である。

発明の実施のための最良の形態

本発明のポリエステル繊維は、ポリエステルポリマーを主成分として含み、かつ0.1～1.0dtexの単繊維繊度を有するものであり、このポリエステルポリマーは芳香族ジカルボキシレートエステルを、特定の触媒の存在下において重縮合して得られたものである。本発明のポリエステル繊維は、上記ポリエステルポリマーを、熔融紡糸し、好ましくは、2500～4000m／分、より好ましくは2500～3500m／分の引取り速度（紡糸速度）で引き取って製造されることが好ましく、必要があれば、紡糸工程後に延伸・熱処理を施してもよい。上記高速引取り速度で製造されたポリエステルマルチフィラメント糸条は、直接仮撚加工工程（延伸及び／又は熱処理を含んでいてもよい）に供して仮撚加工糸とすることができる。

本発明において、前記ポリエステルポリマーを製造するために用いられる触媒は、下記触媒用混合物（1）及び触媒用反応生成物（2）から選ばれた少なくとも1種を含むものである。

前記触媒用混合物（1）は、チタン化合物成分（A）とリン化合物成分（B）との混合物であって、前記チタン化合物成分（A）は、（a）下記一般式（I）により表されるチタンアルコキシド及び（b）前記一般式（I）のチタンアルコキシドと、下記一般式（II）により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物からなる群（（a）と（b））から選ばれた少なくとも1種の化合物からなるものである。

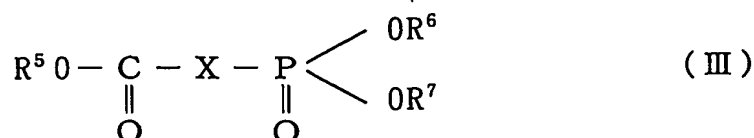


本発明において、前記触媒用混合物（１）に用いられるチタン化合物成分（Ａ）を構成するチタン化合物（ａ）及び（ｂ）は、いずれも、重縮合反応により生成するポリエステルポリマーに高い可溶性又は親和性を有していて、ポリエステルポリマー中に含まれていても、その熔融紡糸工程において紡糸口金近辺に析出、付着、堆積して、得られるポリエステル繊維の品質低下及び断糸の原因となることがない。

一般式（Ｉ）で表されるチタンアルコキシドにおいて、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、アルキル基又はフェニル基を示すが、これらは、アルキル基であることが好ましく、このアルキル基は、１～２０個の炭素原子を有するものであることが好ましく、１～６個の炭素原子を有するものであることがより好ましい。また、式（Ｉ）において、 m は１～４の整数を表すものであるが、 m は、１～３の整数を表すことが好ましい。さらに、 m が２，３又は４の整数を表すとき、それぞれ２個、３個又は４個の R^2 及び R^3 は、互に同一であってもよいし、或は互に異なるものであってもよい。

一般式（Ⅱ）において、 n は２～４の整数を表し、好ましくは３又は４の整数を表す。

また重縮合触媒用混合物（１）のリン化合物成分（Ｂ）は、
下記一般式（Ⅲ）：



〔但し、上記式（Ⅲ）中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ他から独

立に、1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表し、Xは、 $-\text{CH}_2-$ 基及び $-\text{CH}_2(\text{Y})-$ 基（但し、Yはフェニル基を表す）から選ばれた1種を表す]

により表される少なくとも1種からなるものである。

また、重縮合触媒用反応生成物（2）はチタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）との反応生成物である。

前記チタン化合物成分（C）は、

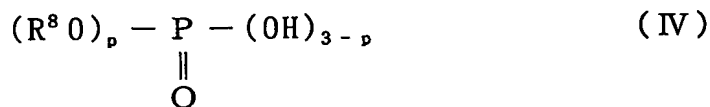
（c）前記一般式（I）により表されるチタンアルコキシド、及び

（d）前記一般式（I）のチタンアルコキシドと、前記一般式（II）により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるものである。

前記リン化合物成分（D）は、

下記一般式（IV）：



により表される少なくとも1種のリン化合物からなるものである。

式（IV）において、 R^8 は1～20個の炭素原子を有するアルキル基又は6～20個の炭素原子を含むアリール基を表し、pは1又は2の整数を表す。

本発明に用いられる触媒用反応生成物（2）も、それに含まれるチタン化合物成分のポリエステルポリマーに対する高い可溶性により、ポリエステルポリマーに対して実用上十分な可溶性又は親和性を示し、それがポリマー中に含有されていても、溶融紡糸工程において紡糸口金付近に析出、付着、堆積を生ずることがない。このため高い品質を有するポリエステル繊維を得ることができる。

本発明に用いられる重縮合触媒用チタン化合物成分（A）又は（C）に用いられる一般式（I）のチタンアルコキシド（a）としては、テトライソプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタン、オクタアルキルトリチタネート、及びヘキサアルキルジチタネートなどが好ましく用いられる。

また、チタンアルコキシド（a）又は（c）と反応させる一般式（II）の芳香族多価カルボン酸及びその無水物は、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及び、これらの無水物から選ばれることが好ましい。特に、トリメリット酸無水物を用いると、得られる反応生成物（b）は、ポリエステルポリマーに対して高い親和性を示し、前記異物の堆積防止に有効なものである。

上記チタン化合物成分（A）又は（C）用チタンアルコキシド（a）又は（c）と、一般式（II）の芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させる場合には、例えば溶媒に芳香族多価カルボン酸又はその無水物を溶解し、この混合液にチタンアルコキシド（a）を滴下し、0～200℃の温度で少なくとも30分間加熱することが好ましい。なお、前記溶媒としては、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン及びキシレン等から、所望に応じて選択することが好ましい。

ここで、チタンアルコキシド（a）又は（c）と、一般式（II）の芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比には特に限定はないが、チタンアルコキシドの割合が高すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりすることがあり、逆にチタンアルコキシドの割合が低すぎると重縮合反応が進みにくくなることがある。このため、チタンアルコキシド（a）又は（c）と、一般式（II）の芳香族多価カルボン酸又はその無水物

との反応モル比は、(2 : 1) ~ (2 : 5) の範囲内にあることが好ましい。

この反応によって得られる反応生成物 (b) 又は (d) は、そのまま用いてもよく、あるいはこれをアセトン、メチルアルコールおよび／または酢酸エチルなどによる再結晶によって精製した後に用いてもよい。

本発明において、重縮合触媒用混合物 (1) のリン化合物成分 (B) に用いられる一般式 (Ⅲ) のリン化合物 (ホスホネート化合物) は、ホスホン酸誘導体のエステル類、例えば、カルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボエトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボプロトキシフェニルメタンホスホン酸、及びカルボブトキシフェニルメタンホスホン酸等のホスホン酸誘導体の、ジメチルエステル類、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル類、及びジブチルエステル類等から選ばれることが好ましい。

一般式 (Ⅲ) のリン化合物 (ホスホネート化合物) からなるリン化合物成分 (B) は、芳香族ジカルボキシレートエステルの重縮合反応に用いられたとき、通常反応安定剤として使用されるリン化合物に比較して、チタン化合物成分 (A) との反応が比較的緩やかに進行するので、重縮合反応工程間の、チタン化合物成分 (A) の触媒活性の持続時間が長く、その結果、チタン化合物成分 (A) の重縮合反応系の、芳香族ジカルボキシレートエステル量に対する使用量比を小さくすることができる。また、一般式 (Ⅲ) のリン化合物からなるリン化合物成分 (B) を含む重縮合反応系に、多量の安定剤を添加しても、得られるポリエステルポリマーの熱安定性を低下させることがなく、またその色調を不良にすることもない。

本発明において、重縮合触媒として、混合物（１）を使用する場合、この混合物（１）は、前記チタン化合物成分（Ａ）に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比（％） M_{Ti} 及びリン化合物成分（Ｂ）に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比（％） M_p が、下記関係式（ｉ）及び（ii）：

$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 15 \quad (i)$$

$$10 \leq M_p + M_{Ti} \leq 100 \quad (ii)$$

を満足する配合量で用いられる。

比 M_p / M_{Ti} は、１以上１５以下であり、２以上１０以下であることが好ましい。比 M_p / M_{Ti} が、１未満であると、得られるポリエステルポリマーの色相が黄味をおびることがあり、また、それが１５を超えると、それによる構成された重縮合触媒による重縮合反応性が不十分になり、目的ポリエステルポリマーを得ることが困難になる。本発明において用いられる比 M_p / M_{Ti} の範囲は、従来のTi-P系触媒のそれにくらべて比較的狭いが、このような範囲に設定することによって、従来のTi-P系触媒では得られなかった優れた効果を得ることが可能になる。

また、和（ $M_{Ti} + M_p$ ）の値は、１０以上１００以下であり、好ましくは２０以上７０以下である。（ $M_{Ti} + M_p$ ）値が、１０未満の場合には、得られるポリエステルポリマーの繊維形成性が不十分になり、熔融紡糸工程における生産効率が不十分になり、かつ得られる繊維の性能も不十分になる。また（ $M_{Ti} + M_p$ ）値が１００を超えると、得られるポリエステルポリマーを熔融紡糸するときに、紡糸口金周辺に少量ではあるが、異物が堆積する。一般に M_{Ti} の値は２～１５であることが好ましく、３～１０であることがより好ましい。

本発明において、重縮合触媒として前記反応生成物（２）が用いられるとき、リン化合物成分（Ｄ）に用いられる一般式（Ⅳ）のリン化合物は、モノアルキルホスフェート類、例えばモノー n －ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノラウリルホスフェート、及びモノオレイルホスフェートなど；モノアリールホスフェート類、例えばモノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ（４－エチルフェニル）ホスフェート、モノビフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェート、モノアントリルホスフェートなど、ジアルキルホスフェート類、例えばジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジラウリルホスフェート、及びジオレイルホスフェート、など；並びにジアリールホスフェート類、例えばジフェニルホスフェートなどを例示することができる。なかでも、上記式（Ⅳ）において n が１であるときのモノアルキルホスフェート、またはモノアリールホスフェートを用いることが好ましい。

本発明に用いられるリン化合物成分（Ｄ）は、一般式（Ⅳ）のリン化合物の２種以上の混合物であってもよく、例えばモノアルキルホスフェートとジアルキルホスフェートの混合物、モノフェニルホスフェートとジフェニルホスフェートの混合物を、好ましい組み合わせとして挙げることができる。特に混合物中、モノアルキルホスフェートが、混合物合計質量を基準として５０％以上、特に９０％以上を占めるような組成とするのが好ましい。

上記チタン化合物成分（Ｃ）と上記リン化合物成分（Ｄ）との反応生成物の調製方法は、例えば両成分（Ｃ）及び（Ｄ）を混合し、グリコール中で加熱することにより製造することができる。すなわち、チタン化合物成分（Ｃ）とリン化合物成分（Ｄ）とを含有するグリコール溶液を加熱すると、グリコール溶液が白濁して両成分（

C), (D) の反応生成物が析出物として析出する。この析出物を捕集してポリエステルポリマーの製造用の触媒として用いればよい。

ここで用いることのできるグリコールとしては、得られた触媒を用いて製造するポリエステルポリマーを構成するグリコール成分と同じものを使用することが好ましい。例えば、ポリエステルポリマーがポリエチレンテレフタレートである場合にはエチレングリコールを用い、ポリトリメチレンテレフタレートである場合には1, 3-プロパンジオールを用い、ポリテトラメチレンテレフタレートである場合にはテトラメチレングリコールを用いることが好ましい。

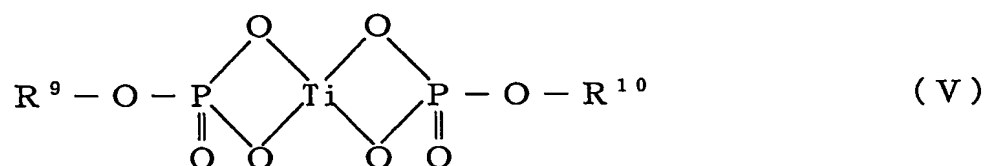
なお、本発明の重縮合触媒用反応生成物(2)は、チタン化合物成分(C)とリン化合物成分(D)とグリコールの3者を同時に混合し、加熱する方法によっても製造することができる。しかし、加熱によりチタン化合物成分(C)とリン化合物成分(D)とが反応してグリコールに不溶の反応生成物が、析出するので、この析出までの反応は均一に行われることが好ましい。したがって、効率よく反応析出物を得るためには、チタン化合物成分(C)と、リン化合物成分(D)とのそれぞれのグリコール溶液を予め調整し、その後、これらの溶液を混合し加熱する方法により製造することが好ましい。

また、成分(C)と(D)との反応温度は、50℃～200℃の温度で反応させることが好ましく、反応時間は1分間～4時間が好ましい。反応温度が余りに低すぎると、反応が不十分となったり反応に過大な時間を要したりするので、均一な反応により効率よく反応析出物を得ることができないことがある。

グリコール中で加熱反応するチタン化合物成分(C)とリン化合物成分(D)との配合割合は、チタン原子を基準として、リン原子

のモル比率として1.0～3.0の範囲にあることが好ましく、さらに1.5～2.5であることが好ましい。上記範囲内にある場合には、リン化合物成分（D）とチタン化合物成分（C）とがほぼ完全に反応し、不完全な反応物が存在しなくなるので、この反応生成物をそのまま使用しても、得られるポリエステルポリマーの色相は良好であり、また、過剰な未反応のリン化合物（IV）もほとんど存在しないので、ポリエステル重合反応性を阻害することがなく生産性も高いものとなる。

本発明に用いられる、重縮合触媒用反応生成物（2）は、下記一般式（V）により表される化合物を含有することが好ましい。



（ただし、式（V）中の R^9 および R^{10} は、それぞれ、互に独立に、前記チタン化合物成分（C）用チタンアルコキシドを表す一般式（I）における、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および前記リン化合物成分（D）用リン化合物を表す一般式（IV）の R^8 に由来し、かつ1～10個の炭素原子を有するアルキル基、または、前記一般式（IV）のリン化合物の R^8 に由来し、かつ6～12個の炭素原子を有するアリール基から選ばれた1種を表す。）

式（V）で表される、チタン化合物とリン化合物（III）又は（IV）との反応生成物は、高い触媒活性を有しており、かつこれを用いて得られるポリエステルポリマーは、良好な色調（低いb値）を有し、アセトアルデヒド、残留金属および環状三量体の含有量は実用上十分に低く、かつ実用上十分なポリマー性能を有する。なお、式（IV）で表される反応生成物は、重縮合触媒中に50質量%以上含まれていることが好ましく、70質量%以上含まれることがより好まし

い。

上記反応生成物（２）の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合するに際し、上記のようにして得た析出反応生成物（２）を含むグリコール液から、析出反応生成物（２）とグリコールとを分離する必要はなく、そのままポリエステルポリマー製造用触媒として用いることができる。また、析出反応生成物（２）を含むグリコール液から、遠心沈降処理または濾過などの手段により析出物を分離した後、この析出反応生成物（２）を再結晶剤、例えばアセトン、メチルアルコールおよび／または水などにより再結晶して精製した後、この精製物を重縮合触媒として用いてもよい。なお、重縮合触媒用反応生成物（２）の化学構造は固体NMRおよびXMAの金属定量分析によって確認することができる。

本発明で用いられているポリエステルポリマーは、上記チタン化合物成分（Ａ）とリン化合物（ホスホネート化合物）（Ｂ）、との混合物（１）および／またはチタン化合物成分（Ｃ）とリン化合物成分（Ｄ）との反応生成物（２）を含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られる。本発明においては、芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族グリコール成分からなるジエステルであることが好ましい。

ここで芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸が主成分であることが好ましい。より具体的には、テレフタル酸が芳香族ジカルボン酸成分の含量を基準として、70モル％以上を占めていることが好ましい。ここでテレフタル酸以外の好ましい芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等を挙げることができる。

また脂肪族グリコール成分は、アルキレングリコールからなることが好ましく、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールを用いることができるが、特にエチレングリコールであることが好ましい。

本発明においては、ポリエステルポリマーが、テレフタル酸とエチレングリコールからなるエチレンテレフタレートとを、主たる繰返し単位として含むポリエステルポリマーであることも好ましい。ここで、前記エチレンテレフタレート繰返し単位が、ポリエステル中の全繰返し単位の量を基準として、70モル%以上を占めていることが好ましい。

また本発明で用いるポリエステルポリマーは、酸成分またはジオール成分として、ポリエステルを構成する成分を共重合した、共重合ポリエステルであってもよい。

共重合カルボン酸成分としては、上記の芳香族ジカルボン酸はもちろん、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などの二官能性カルボン酸成分又はそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができる。また、共重合ジオール成分としては、上記の脂肪族ジオールはもちろん、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ヒドロキノン、2,2-ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多

官能性化合物を、共重合成分として共重合させ得られた共重合ポリエステルポリマーを用いることができる。

上記ポリエステルポリマー及び共重合ポリエステルポリマーは、その一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

本発明においては、ポリエステルポリマーとして、好ましくは上記のような芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなる芳香族ジカルボキシレートエステルの重縮合生成物が用いられる。この芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとのジエステル化反応により製造することもできるし、あるいは芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により製造することもできる。ただし、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルを原料とし、エステル交換反応を経由する方法を用いると、芳香族ジカルボン酸を原料としジエステル化反応させる方法に比較し、重縮合反応中にリン安定剤として添加したリン化合物の飛散が少ないという利点がある。

さらに、チタン化合物成分（A）又は（C）の一部及び／又は全量をエステル交換反応開始前に添加し、これをエステル交換反応と重縮合反応との二つの反応用触媒として用いることが好ましい。このようにすることにより、最終的にポリエステル中のチタン化合物の含有量を低減することができる。例えばポリエチレンテレフタレートの場合、さらに具体的に述べると、テレフタル酸を主とする芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、エチレングリコールとのエステル交換反応を、上記一般式（I）で表されるチタンアルコキシド（a）、及び上記一般式（I）で表されるチタンアルコキシドと上記一般式（II）で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物（b）からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むチタン化合物成分（A）の存在下に行うことが好まし

い。このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物に、更に上記一般式(Ⅲ)により表されるリン化合物(ホスホネート化合物)成分(B)を添加し、またはチタン化合物成分(C)と上記リン化合物成分(D)との反応生成物を添加し、これらの存在下に重縮合を進行させる。

なお、前記エステル交換反応を行う場合には、通常は常圧下で実施されているが、それを0.05~0.20MPaの加圧下を実施すると、チタン化合物成分(A)の触媒作用による反応が更に促進され、かつ副生物のジエチレングリコールが大量に発生することもないので、得られるポリエステルポリマーの熱安定性などの特性が更に良好なものとなる。エステル交換反応温度は160~260℃であることが好ましい。

また、本発明において、芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸である場合には、ポリエステルの出発原料としてテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチルが用いられる。この場合には、ポリアルキレンテレフタレートを経重合することによって得られた回収テレフタル酸ジメチル又はこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、使用することもできる。この場合、特に回収されたPETボトル、繊維製品、ポリエステルフィルム製品などの再生ポリエステルを用いることは、資源の有効活用の観点から好ましいことである。

重縮合反応は、単一槽で行ってもよく、複数の槽において、順次に行ってもよい。このようにして、この重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、熔融状態で線状に押し出し、これを冷却後、粒状(チップ状)に成形(切断)する。

上記重縮合工程で得られるポリエステルポリマーは、所望によりさらに固相重縮合に供することができる。

該固相重縮合工程は、少なくとも1段階からなり、温度が190～230℃、圧力が1 kPa～200kPaの条件下で、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。

このような固相重縮合工程を経て製造された粒状ポリエステルには、必要に応じて水、水蒸気、水蒸気含有不活性ガス、水蒸気含有空気などと接触させて水処理を施し、それによってチップ中に含まれる触媒を失活させてもよい。

上記のようなエステル化工程と重縮合工程とを含むポリエステルの製造工程はバッチ式、半連続式、連続式のいずれでも行うことができる。

本発明において用いられるポリエステルポリマーはポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、及びポリテトラメチレンテレフタレートから選ばれることが好ましい。

このようにして得られる本発明で用いられるポリエステルポリマーの固有粘度は、0.40～0.80の範囲にあることが好ましく、さらに0.45～0.75、にあることがより好ましく特に0.50～0.70の範囲内にあることが更に好ましい。固有粘度が0.40未満であると、得られるポリエステル繊維の強度が不足することがある。また固有粘度が0.80を越えると、原料ポリマーの固有粘度を過剰に引き上げる必要があり不経済である。

本発明で用いるポリエステルポリマーは、必要に応じて少量の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消し剤、整色剤、又は消泡剤、帯電防止剤、抗菌剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤を含んでいてもよく、特に艶消剤として二酸化チタン、安定剤としての酸化防止剤が添加されていることが好ましい。

上記二酸化チタンは、0.01～2 μm の平均粒径を有していること

が好ましく、ポリエステルポリマー中に、0.01～10質量%の含有量で含有されていることが好ましい。

尚、ポリエステルポリマー中に含まれる前記触媒に由来するチタンの含有量には、艶消剤として添加された二酸化チタンに由来するチタンは含まれないものとする。

ポリエステルポリマー中に艶消剤として二酸化チタンが含まれている場合、測定用ポリエステルポリマーの試料から艶消剤二酸化チタンのみを除去するには、該ポリエステルポリマーの試料をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、この溶液を遠心分離処理に供して、前記溶液から二酸化チタン粒子を、分離沈降させ、傾斜法により、上澄液を分離回集し、この回収フラクションから溶剤を蒸発除去して、供試サンプルを調製する。

前記酸化防止剤としては、ヒンダーフェノール系の酸化防止剤が用いられることが好ましい。酸化防止剤の添加量としては1質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.005～0.5重量%である。この添加量が1重量%を越えると、その効果が飽和し、かつそれが熔融紡糸の際のスカム発生の原因となることがある。また、ヒンダーフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系二次酸化防止剤とを併用してもよい。

前記酸化防止剤のポリエステルへの添加方法は特に制限されず、エステル交換反応の開始から重縮合反応の完了までの間の任意の段階で添加することができる。

本発明において、ポリエステルポリマーから繊維を製造する方法には格別の限定はなく、従来公知のポリエステル熔融紡糸法を用いることができる。例えば前記のポリエステルポリマーを、270～300℃の範囲で熔融し、紡糸することができ、このときの熔融紡糸の引き取り速度は2500～4500m/分であることが好ましく、2500～3500

m/分であることがより好ましい。紡糸引取り速度が上記の範囲内にあると、得られる繊維の強度も十分なものであると共に、安定して巻き取りを行うこともできる。また、上記引き取り速度で熔融紡糸して得られたポリエステル繊維は、0.03～0.06の複屈折 (Δn) を有することができ、このようなポリエステル繊維は、延伸仮撚加工において、断糸が少なく、毛羽の発生も少ない。

本発明のポリエステル繊維は、イブネスU%が0.8%以下、密度が1.345～1.370 g/cm³、温水 (65℃) 収縮率が25～55%、最大点強度が1.5～3.0 cN/dtex、破断伸度が90～160%、一次降伏応力が0.25～0.70 cN/dtex、熱応力ピーク値が0.1～0.2 cN/dtex、及び熱応力ピーク温度が繊維を構成するポリエステルのガラス転移温度 (T_g) より0～10℃高いことなどの物性を有していることが好ましい。このような物性を有するポリエステル繊維は安定した延伸仮撚加工性を有し、より優れた均染性、及び物性を有する仮撚加工糸を形成することができる。

本発明のポリエステル繊維は、例えば下記の方法によって製造することができる。

本発明のポリエステル繊維を形成するポリエステルポリマーの固有粘度 (35℃のオルソクロロフェノールを溶媒として使用し測定) は、通常衣料用布帛素材として使用されるポリエステルと同じ程度の固有粘度0.40～0.80のものを採用されるが、単繊維繊維度が0.1～1.0 dtexの細繊維度を製造する場合には、固有粘度0.50～0.67の範囲のポリエステルポリマーを用いることが望ましい。

ポリエステルポリマーを予じめペレット状に成形し、このペレット状ポリエステルポリマーを乾燥し、スクリュウ押出機を備えた通常の熔融紡糸設備で、当該ポリエステルの融点 (T_m) よりも40～70℃高い温度に加熱して熔融し、この熔融体を、紡糸パック内にて濾

過して、紡糸口金から吐出する。濾過する際の濾過層内の滞留時間は、前記ポリエステルポリマーの溶融体が冷却固化された後の固有粘度 (η_f) が、0.50~0.60、より好ましくは0.55~0.58となるように設定することが好ましい。また、吐出孔1孔当りの断面積は $7 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ であり、吐出孔の長さ (L) と直径 (D) との比 (以下 L/D と称する) は4~10の範囲内にあり、および吐出孔1孔当りの吐出量が、0.06~0.20 g/分の範囲内にあることが好ましく、このような溶融、吐出条件下において吐出ポリマー溶融体の流動を安定化することができる。

次いで、溶融吐出された糸条状溶融体流を、冷却しないように保温するための雰囲気中を通過させた後、クロスフロー式紡糸筒からの冷却風 (温度は約25℃が好ましい) で冷却固化し、得られたフィラメントにメタリングノズル式の給油集束装置などのガイドで油剤を付与し、フィラメント束として集束し、これにインターレースノズルによる交絡処理を施し、前述の引き取り速度で引き取る。

この際、紡糸口金面から0~40mmの距離内を、吐出されたポリエステル溶融体流の冷却が遅延されるように、雰囲気温度を100~300℃の範囲内にあるよう加熱調節することにより、より安定した紡糸を行うことができる。また、紡糸口金吐出面から350~500mmの位置でフィラメント束を収束することにより、吐出ポリマー糸条の揺らぎを小さくでき、得られたポリエステル繊維の単糸断面の均斉性 (イブネスU%) をより向上できる。

本発明のポリエステル繊維に、延伸仮撚加工を施して、毛羽などが極めて少ない品質に優れた仮撚加工糸とすることができる。

上記仮撚加工糸の物性としては、全捲縮率TCが2~5%、熱水収縮率FSが2.5~4.5%、破断強度が2.5~4.5cN/dtex、破断伸度が15~35%であることが好ましい。このよう物性を有する仮撚加工糸は

、細繊維度でありながら、毛羽、未解撚スポットが少なく均斉性（染斑）にすぐれている。

上記の仮撚加工糸を製造する方法としては、例えば、図 1 に示すような手段を用いる製造方法が好ましい。また、その際、下記条件で、延伸仮撚加工を行うことが好ましい。

図 1 において、未延伸ポリエステルマルチフィラメント糸条 1 を、回転軸 1 b のまわりに回転する巻き取りパッケージ 1 a から巻き戻し糸ガイド 2 及び 2 a を経て、1 対のフィードローラー 3 によりフィラメント交絡手段、例えば繊維交絡用空気吹き出しノズルを有するインターレース装置 4 に供給して、この中でマルチフィラメント糸条中のフィラメントを互に交絡させた。インターレース処理を施されたマルチフィラメント糸条 1 を、例えば 1 対のフィードローラー 3 a、延伸仮撚ヒーター 5、糸ガイド 2 b、冷却プレート 6、及び摩擦仮撚型ディスクユニット 7、糸ガイド 2 c 及び 1 対の第 1 デリバリローラー 8 により構成される延伸仮撚装置に供給する。インターレース処理されたマルチフィラメント糸条は、この仮撚装置中において、フィードローラー 3 a と、第 1 デリバリローラー 8 との間で延伸され、摩擦仮撚型ディスクユニット 7 において仮撚加工される。すなわち、フィードローラー 3 a により仮撚装置中に導入されたマルチフィラメント糸条 1 は、ヒーター 6 によって、ヒーター上の滞在時間が 0.052～0.300 秒、好ましくは 0.060～0.150 秒であり、ヒーター出口におけるフィラメント糸条の温度が、このフィラメントを構成するポリエステルポリマーのガラス転移温度（ T_g ）よりも 90～140℃ 高い好ましくは 110～130℃ 高い、温度になるように加熱される。このとき、フィードローラー 3 a と第 1 デリバリローラー 8 との周速差により、フィラメント糸条に 1.40～1.70 の、好ましくは 1.5～1.6 の延伸倍率による延伸が施される。ヒーター 5

の長さは、1.0～2.5mであることが好ましい。

このマルチフィラメント糸条1は、ヒーター5から糸ガイド2bを経て、冷却プレート6に送られ、それに接触して摩擦仮撚に適当な温度、例えば、ポリエステルポリマーのT_gよりも10～50℃低い温度に冷却され、この冷却された、マルチフィラメント糸条1は、摩擦仮撚型ディスクユニット7に供給され、摩擦仮撚処理が施される。上記延伸及び摩擦仮撚処理によりマルチフィラメント糸条仮撚加工系における未解撚スポットの発生を防止し、染むら発生の原因を除去することができる。

延伸仮撚ヒーター出口におけるマルチフィラメント糸条の温度は、非接触型走行物温度計（例えば帝人エンジニアリング（株）のH-7508）を用いて測定することができる。

上記のようにして延伸仮撚処理を施されたマルチフィラメント仮撚加工系1cは、第1デリバリーローラー8により、仮撚装置から送り出され、第2デリバリーローラー9を経て、油剤アプリーケーター10において、油剤を付与され、糸ガイド11を経て巻き取りローラー13により延伸加工系パッケージ14に巻き上げられる。第1デリバリーローラー8と第2デリバリーローラー9との間に必要により、ヒートセット装置、及び／又はインターレース装置（いずれも図示されていない）などが配置されていてもよい。また油剤アプリーケーター10と糸ガイド11との中間部12において糸条の張力を測定して、巻取り張力をコントロールする。

ポリエステル延伸仮撚加工系に付与される油剤の量は、仮撚加工系の質量の0.5～1質量%程度であることが好ましい。油剤は一般に鉱物油を主成分とするものである。仮撚加工系の単繊維繊度が0.5dtex以下であり、構成フィラメント数が100以上の場合、油剤が各フィラメント表面を均等に覆うようにするためには、仮撚加工系の

質量に対して、1.3～3.0質量%、好ましくは1.5～2.3質量%の油剤を付与することが好ましい。これにより、撚糸、整経、製編、製織工程など後工程における糸解舒性不良あるいはガイド類との抵抗を小さくでき、同時に、後工程のガイド等における油剤スカムの蓄積を抑制することができる。仕上げ油剤の付与には、ローラー式あるいは計量ノズル式油剤アプリーケーターが用いられる。

本発明の仮撚加工糸は、巻取張力（測定位置：図1の12）を0.05～0.30cN/dtex、好ましくは0.12～0.23cN/dtex、速度を500～1200m/分、好ましくは600～1000m/min、で巻き取られる。これにより、高い巻取張力によりパッケージの巻締めや、紙管の潰れが発生して、仮撚加工糸パッケージの内外層における糸品質差が発生することを抑制することができる。または、仮撚手段上における糸揺れ、いわゆるサージング現象の発生が防止され、正常な巻き取りが可能となる。また未解撚スポットの発生が抑制できる。

なお、延伸仮撚加工に用いる摩擦仮撚機としては、硬度75～95度、厚さ5～12mmのウレタンディスクが、3軸に配列されている摩擦仮撚型ディスクユニットを好ましく用いることができる。このディスクの回転軸に対し、糸条の走行角度が30～45度となるように供給して仮撚を施すのが好ましい。また、仮撚数（回/m）が $(25000 \sim 35000) / (\text{仮撚加工糸の織度 (dtex)})^{1/2}$ となるように仮撚条件を設定すると、得られる仮撚加工糸上における毛羽の発生をより低減することができる。

本発明の仮撚加工糸は、ポリエステルポリマーの製造における特定の触媒の使用の効果として、そのL*a*b*表色系（JIS Z 8729）におけるL*値とb*値との差が91.0～99.0の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは93.0～99.0である。

実施例

本発明を、下記実施例によりさらに説明する。下記実施例において、ポリエステルポリマー、触媒、熔融紡糸工程、ポリエステル繊維、仮撚加工糸の諸特性を、下記の試験により測定した。

(1) 固有粘度

ポリエステルポリマーの固有粘度は、オリソクロフェノールを溶媒として使用し35℃で測定した。

(2) ポリエステル中ポリマーのチタン及びリンの含有量

サンプルをアルミ板上で加熱熔融した後、圧縮プレス機で平面を有する成型体に形成し、これを蛍光X線測定装置（理学電機工業株式会社製3270型）に供して、定量分析した。

(3) ポリエステルポリマー中のジエチレングリコール（DEG）含有量

抱水ヒドラジンをを用いてポリマーを分解し、その中に含まれるジエチレングリコールの含有量をガスクロマトグラフィー（株式会社日立製作所製「263-70」）を用いて測定した。

(4) 口金異物高さ

各実施例に示す方法、条件で連続熔融紡糸を行い、3，6，9日後に紡糸口金表面に離型剤を吹き付けて、吐出ポリマーが付着しないようにして、紡糸口金を取り外し、顕微鏡により吐出孔周辺に付着・堆積した口金異物の高さを測定した。全ての吐出孔について口金異物の高さを測定し、それらの平均値で表した。

(5) 複屈折率（ Δn ）

オリンパスBH-2偏光顕微鏡を使用し、コンペンセーター法によりポリエステル単繊維のレターデーションと糸径とを測定し、その測定値からポリエステル繊維の複屈折率を求めた。

(6) 密度

密度が1.276～1.416の範囲内になるように調整したn-ヘプタン／四塩化炭素混合液を使用し、ポリエステルポリマーの密度を密度勾配管法により測定した。

(7) 紡糸断糸

実施例の条件で、1錘建ての熔融紡糸機を1週間連続運転し、人為的あるいは機械的要因に起因する断糸を除き、その間に発生した断糸回数を記録し、1錘・1日当たりの断糸回数を計算し、その数値により紡糸断糸数を表した。

(8) ポリエステルポリマーのガラス転移温度 (T_g)

所定量のポリエステル重合体をアルミサンプルパンに封入し、これをDSC測定装置に供して、窒素気流下に室温～10℃/minの昇温速度で280℃まで昇温し、2分間保持した後、直ちに取出し、窒素雰囲気中で急冷し、ポリマーがアモルファス状態で固まったサンプルパンを作成した。それを再度、上記の条件で昇温し、そのときの昇温曲線を描き、これからガラス転移温度を算出した。

(9) 走行フィラメント糸条の温度

帝人エンジニアリング(株)製の非接触走行物温度計(H-7508)を用いて延伸仮撚ヒーター出口の走行フィラメント糸条の温度を測定した。

(10) 交絡度

ロッシールド式インターレース測定器を使用して、ポリエステルアルチフィラメント糸条の1m当りのフィラメント交絡数を測定した。この測定を10回実施し、その平均値をもって、糸条のフィラメント交絡度を表した。

(11) 毛羽

東レ(株)製DT-104型毛羽カウンター装置を用いて、仮撚加工糸を500m/分の速度で20分間連続測定して発生毛羽数をカウントし

、 10^6 mあたりの個数で表記した。

(12) 全撚縮率TC (%)

極細仮撚加工糸に 0.044cN/dtex (50mg/デニール) の張力を掛けてカセ枠に巻き取り、約 3300dtex のカセを作製した。カセ作成後、カセの一端に $0.00177\text{cN/dtex}+0.177\text{cN/dtex}$ ($2\text{mg/デニール}+200\text{mg/デニール}$) の荷重を付加し、1分間経過後の長さ L_0 (cm) を測定した。前記加工糸から 0.177cN/dtex (200mg/デニール) の荷重を除去し、この糸条を 100°C の沸水中にて20分間処理した。沸水処理後 0.00177cN/dtex (2mg/デニール) の荷重を除去し、24時間自由な状態で自然乾燥した。自然乾燥した糸条に、再び $0.00177\text{cN/dtex}+0.177\text{cN/dtex}$ ($2\text{mg/デニール}+200\text{mg/デニール}$) の荷重を付加し、1分間経過後の、糸条の長さ L_1 (cm) を測定した。次いで、糸条から 0.177cN/dtex (200mg/デニール) の荷重を除去し、1分間経過後の糸条の長さ L_2 を測定し、下記式に従って、糸条の撚縮率 T_c を算出した。この測定を10回実施し、その平均値で表した。

$$\text{撚縮率TC (\%)} = [(L_1 - L_2) / L_0] \times 100$$

(13) 破断強度、破断伸度

(株) 島津製作所製テンシロン引張試験機を用いて、糸条に、試料長 20cm 、伸長伸度 20% ／分の条件で引張試験を行い、得られた荷重・伸張曲線から糸条の破断強度及び破断伸度を求めた。

(14) 仮撚加工断糸回数 (回数/Ton)

実施例の条件で、延伸仮撚加工機を1週間連続運転し (10kg 巻未延伸ポリエステル糸パッケージを延伸仮撚加工し、 5kg 巻仮撚加工糸パッケージを2個作成した)、人為的あるいは機械的要因に起因する断糸を除き、その間に発生した断糸回数を記録し、(断糸) 回数/Tonをもって仮撚加工断糸回数とした。

(15) ($L^* - b^*$) 値

ポリエステル繊維を12ゲージ丸編機で30cm長の筒編みとし、ミノルタ株式会社製ハンター型色差計CR-200を用い、 L^* 値、 b^* 値を測定し、その差を($L^* - b^*$)値とした。

実施例 1

加圧反応が可能なステンレス製容器中にテレフタル酸ジメチル100質量部とエチレングリコール70質量部との混合物を仕込み、これにテトラ-*n*-ブチルチタネート0.009質量部を、混合した。この混合物を、0.07MPaの加圧下において、140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応に供し、反応終了後に、反応生成物にトリエチルホスホノアセテート0.035質量部を添加した。

その後、ジエチルフタレートエステルを含む反応生成物を重縮合容器に移し、290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空下において重縮合反応を行わせて、固有粘度0.60、ジエチレングリコール含有量が1.5%であるポリエステルポリマーを得た。さらに、このポリエステルポリマーをチップ化した。また、このポリエステルポリマー中のりん元素の M_p は30であり、チタン元素の M_{Ti} は5であり、 M_p / M_{Ti} は6であり、 $M_p + M_{Ti}$ は35であった。

次にこのポリエステルポリマーチップを乾燥し、スクリュース式押出機を装備した熔融紡糸設備に供給して、熔融し、この熔融体を315℃に保たれたスピンドロックスに導入し、紡糸パック中で濾過し、直径0.15mmの円形吐出孔が288個穿設されている紡糸口金から、吐出量39 g/min量でフィラメント状流として吐出した。

この吐出されたポリマー熔融体流を、紡糸口金面から、それから30mmまでの、温度230℃に保持されたホットゾーンを通過せしめ、次にクロスフロー式紡糸筒からの25℃の冷却風を送風して冷却し、固化したフィラメント束に、紡糸口金面から420mmの位置（集束長

）に設置されたメタリングノズル式給油ガイドで油剤を付与しつつ、フィラメント束として集束し、表面速度3000m／分で回転している1対（2個）のゴデットローラーで引き取り、ワインダーにて巻き取り、複屈折率が0.047、密度が1.346の未延伸ポリエステルマルチフィラメント糸条（130.5dtex／288filaments）を作製した。

この際、紡糸口金附近に付着堆積した異物の高さは、紡糸3日後において1.8 μ mであり、かつ9日後においても3.0 μ mであり、かつ紡糸断糸数は0.14回／日・口金であって極めて少なかった。また、得られたポリエステルマルチフィラメントヤーンにおける、毛羽数は0.01個／10⁶m以下であり、（L*－b*）値は、95.0であった。

上記未延伸ポリエステルマルチフィラメント糸条を、巻き取りパッケージから巻き戻して帝人製機（株）製、モデル：HTS-15V、延伸仮撚加工機（長さ1.04mの非接触スリットヒーター装備）に供給し、エアーノズルから空気流を吹きつけて、フィラメント交絡度が65となるように空気交絡を施した。この交絡処理された未延伸マルチフィラメント糸条を、硬度90度、厚み9mm、直径58mmのウレタンディスクが3軸に配列されている摩擦仮撚ディスクユニットに、このディスクの回転軸に対し、糸条の走行角度が40度となるように走行させながら供給して、撚数 \times 仮撚加工糸繊度^{1/2}（dtex）＝30000、走行フィラメント糸条温度206℃（T_gより133℃高い）、ヒーター内滞留時間0.089秒および延伸倍率1.57の条件で延伸同時仮撚加工を施した。得られた仮撚加工糸に仕上げ油剤（主成分：鉱物油90%）を繊維重量基準で1.8重量%付着させ、これに0.18cN／dtexの巻取張力をかけながら、700m／minの速度で、得られた仮撚加工糸（84.0dtex／288filaments、単糸繊度0.29dtex）をパッケージに巻き取った。

この際の、仮撚加工断糸回数は3.1回/Tonであった。また、得られた仮撚加工糸は、全撚縮率TC(%)が2.9であり、破断強度が3.4 cN/dtexであり、伸度が26.0%であり、毛羽が0.02個/10⁶mであり、(L* - b*)値が94.9であった。

比較例 1

加圧反応が可能なステンレス製容器中に、テレフタル酸ジメチル100質量部と、エチレングリコール70質量部との混合物と、酢酸カルシウム一水和物0.064質量部とを仕込んだ。この反応混合物に、0.07MPaの加圧下に、140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応をさせた。この反応混合物に56重量%濃度のリン酸水溶液0.044質量部を添加して、エステル交換反応を終了させた。

その後、反応生成物含有混合物を重縮合容器に移し、これに三酸化二アンチモンを添加して290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空において、重縮合反応を行わせた。固有粘度0.630のポリエステルポリマーが、得られた。さらに得られたポリエステルポリマーをチップ化した。

上記ポリエステルポリマーのチップを用いたことを除き、それ以外は、実施例1と同じ方法、条件で熔融紡糸を行い、130.0dtex/288filamentsのポリエステルマルチフィラメント糸条（部分配向糸）を製造した。

本比較例においては、紡糸時間の経過にともない紡糸口金付近に、異物の付着・堆積が急速に進行し、吐出糸条の屈曲、ピクツキおよび旋回が増加するに従い、紡糸断糸数の急激な増加が認められた。なお、紡糸3日後、口金異物堆積物の高さが28.0μmとなり、紡糸断糸が16.0回/日・紡糸口金と多発し、正常な紡糸操作が困難となったので、運転を中止した。また、得られたポリエステル繊維の、毛羽数は0.06個/10⁶m以下であり、その(L* - b*)値は91.7

であった。

得られたポリエステル未延伸糸（部分配向糸）パッケージについて、実施例 1 と同じ方法、条件で延伸仮撚加工を施し 84dtex/288filaments の仮撚加工糸を製造した。

この際、仮撚加工断糸回数は 8.3 回/Ton であった。また、得られた仮撚加工糸は、全捲縮率 TC (%) が 3.0、破断強度が 3.5cN/dtex、伸度が 25.8%、毛羽が 0.82 個/10⁶m であり、(L* - b*) 値が 90.9 であった。

実施例 2

触媒の調製

エチレングリコール 919 g と酢酸 10 g とを攪拌混合し、この混合物中に、チタンテトラブトキシド 71 g を添加して、チタン化合物のエチレングリコール溶液（透明）を調製した。別に、エチレングリコール 656 g 中に、100℃ に加熱し攪拌しながらモノラウリルホスフェート 34.5 g を添加して透明な溶液を調製した。

前記両溶液を 100℃ において混合し、1 時間攪拌して、白濁状態の溶液を調製した。この時の両溶液の配合量比は、チタン原子 1 モルに対して、リン原子の量が 2.0 モルの割合になるように調整されていた。得られた白色析出物を濾別し、水洗乾燥しこれを重合触媒として用いた。この触媒を TP1-2.0 触媒と記す。

ポリエステルポリマーの調製

225 部のオリゴマーが滞留する反応器内を、窒素雰囲気中で 255℃、常圧下に維持し、この条件下において、179 質量部の高純度テレフタル酸と、95 質量部のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを一定速度で供給し、攪拌して両者をエステル化反応させ、それによって発生した水とエチレングリコールとを系外に留去しながら、このエステル化反応を 4 時間続けて、反応を完結させた。

この時のエステル化率は、98%以上であり、生成したオリゴマーの重合度は、約5～7であった。

上記エステル化反応により調製されたオリゴマー225部を、重縮合反応槽に移し、これに重縮合触媒として、上記「TP1-2.0触媒」3.34部を投入した。重縮合系内を攪拌しながら、その反応温度を255から280℃に、また、反応圧力を大気圧から60Paに、それぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応により発生する水及びエチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

重縮合反応の進行度合いを、反応系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら確認し、所望の重合度を達した時点で、反応を終了した。その後、重縮合系内の反応物を、重縮合槽に設けられた吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約3mm程度の粒状ペレットを調製した。得られたポリエチレンテレフタレートポリマーの固有粘度は、0.64であった。

前記ポリエステル仮撚加工糸の製造

前記ポリエステルポリマーチップを乾燥し、スクリュー式押出機を装備した熔融紡糸設備にて熔融し、315℃に保たれたスピンプロックに導入し、紡糸パックで濾過し、直径0.15mmの円形吐出孔が288個穿設された紡糸口金から、吐出量39g/min量で吐出した。

吐出されたポリマー流を、紡糸口金面と、それから30mm迄のホットゾーン、その雰囲気温度を230℃に保ちつつ通過せしめ、このポリマー流をクロスフロー式紡糸筒からの25℃の冷却風で冷却し、得られたマルチフィラメント糸条に、紡糸口金面から420mmの位置（集束長）に設置されたメタリングノズル式給油ガイドで油剤を付与しつつ、フィラメント束として集束し、表面速度3000m/分で回転している1対（2個）のゴデットローラーで引き取り、ワインダーにて巻き取り、複屈折率が0.045、密度が1.345のポリエステル繊維

(130dtex/288filaments) を得た。

この際、口金に付着・堆積した異物の高さは、紡糸3日後が $2.0\mu\text{m}$ であり、9日後でも、 $2.8\mu\text{m}$ であり、紡糸断糸が0.1回/日・紡糸口金と極めて少なかった。また、得られた未延伸ポリエステルマルチフィラメント糸条は、毛羽が0.01個/ 10^6m 以下であり、($L^* - b^*$) 値が95.6であった。

前記未延伸ポリエステルマルチフィラメント糸条を、帝人製機(株)製、モデル: HTS-15V、延伸仮撚加工機(長さ: 1.04mの非接触スリットヒーター装備)に供した。先ず未延伸ポリエステルマルチフィラメント糸条を、パッケージから巻き戻して、交絡度が65となるようにエアーノズルを通して空気交絡処理に供し、引き続き、硬度90度、厚み9mm、直径58mmのウレタンディスクが3軸に配列されている摩擦仮撚ディスクユニットに、このディスクの回転軸に対し、糸条の走行角度が40度となるように糸条を走行させて供給し、撚数 \times 仮撚加工糸繊度 $^{1/2}$ (dtex) = 30000、走行フィラメント糸条温度 206°C (T_g より 133°C 高い)、ヒーター内滞留時間0.089秒および延伸倍率1.58の条件で延伸同時仮撚加工を施した。得られた仮撚加工糸に仕上げ油剤(主成分: 鉱物油90%)を繊維重量基準で1.8重量%付着させ、 0.18cN/dtex の巻取張力をかけ、 700m/min の速度で得られた、仮撚加工糸(83.5dtex/288filaments、単糸繊度0.29dtex)を巻き取りパッケージを形成した。

この際、仮撚加工断糸回数は2.2回/Tonであった。また、得られた仮撚加工糸は、全撚縮率TC(%)が3.1、破断強度が 3.2cN/dtex 、伸度が26.5%、毛羽が0.01個/ 10^6m であり、($L^* - b^*$) 値が94.5であった。

比較例 2

3 酸化アンチモン (Sb_2O_3) を重合触媒として、テレフタル酸ジ

メチルとエチレングリコールとを重縮合し、固有粘度0.630のポリエチレンテレフタレートポリマーを調製した。

このポリエチレンテレフタレートポリマーをペレット状に成形し、これを実施例1と同じ方法、条件下で熔融紡糸に供し、130dtex／288filamentsのポリエステル繊維（部分配向糸）を製造した。

本比較例においては、紡糸時間の経過にともない口金異物が急速に成長し、吐出糸条の屈曲、ピクツキおよび旋回が増加するに従い、紡糸断糸の急激な増加が認められた。なお、紡糸3日後、口金異物の高さが28.0 μm となり、紡糸断糸が16.0回／日・鍾紡と多発し、正常な紡糸操作が困難となって、運転を中止した。また、得られたポリエステル繊維は、毛羽が0.06個／ 10^6m であり、 $(L^* - b^*)$ 値が91.7であった。

得られた未延伸ポリエステルマルチフィラメント糸条（部分配向糸）のパッケージに、実施例1と同じ方法、条件で延伸仮撚加工を施し、84dtex／288filamentsの仮撚加工糸を製造した。

この際、仮撚加工断糸回数は8.3回／Tonであった。また、得られた仮撚加工糸は、全捲縮率TC(%)が3.0、破断強度が3.5cN／dtex、伸度が25.8%、毛羽が0.82個／ 10^6m であり、 $(L^* - b^*)$ 値が90.9であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、色調に優れ、安定した延伸仮撚加工性を有するポリエステル繊維を提供することができる。このポリエステル繊維からは、毛羽がほとんどなく、色調にも優れた、極めて品質の高い仮撚加工糸を得ることができる。この加工糸は、高級衣料、インテリアなどの用途に好ましく用いることができるものであって、高い実用性を有している。

請 求 の 範 囲

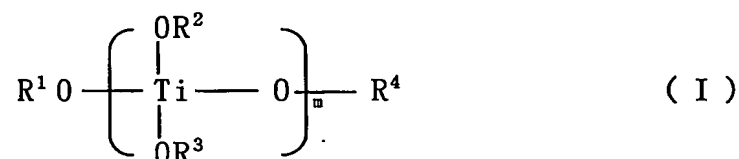
1. ポリエステルポリマーを主成分として含有し、0.1～1.0dtexの単繊維織度を有する繊維であって、

前記ポリエステルポリマーが、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の存在下に、重縮合して得られたものであり、

前記触媒が、下記混合物（1）及び反応生成物（2）から選ばれた少なくとも1種を含むものであって、

前記触媒用混合物（1）が、下記成分（A）及び（B）：

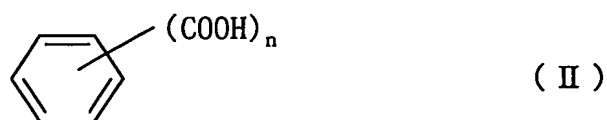
（A）（a）下記一般式（I）：



〔上記式（I）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ互に独立に、アルキル基及びフェニル基から選ばれた1種を表し、 m は1～4の整数を表し、 m が2、3又は4の整数を表すとき、2個、3個又は4個の R^2 及び R^3 は、それぞれ互に同一であってもよく、或は互に異なってもよい。〕

により表されるチタンアルコキシド、及び

（b）前記一般式（I）のチタンアルコキシドと、下記一般式（II）：

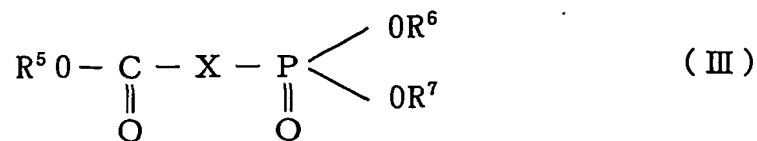


〔上記式（II）中、 n は、2～4の整数を表す〕

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物からなるチタン化合物成分 (A) と、

(B) 下記一般式 (III) :



[但し、上記式 (III) 中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ他から独立に、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、X は、 $-\text{CH}_2-$ 基及び $-\text{CH}(\text{Y})-$ 基 (但し、Y はフェニル基を表す) から選ばれた 1 種を表す]

により表される少なくとも 1 種の化合物からなるリン化合物成分 (B) との混合物であって、

前記触媒用混合物 (1) は、前記チタン化合物成分 (A) に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%) M_{Ti} 及びリン化合物成分 (B) に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%) M_P が、下記関係式 (i) 及び (ii) :

$$1 \leq M_P / M_{Ti} \leq 15 \quad (\text{i})$$

$$10 \leq M_P + M_{Ti} \leq 100 \quad (\text{ii})$$

を満足する配合量で用いられ、

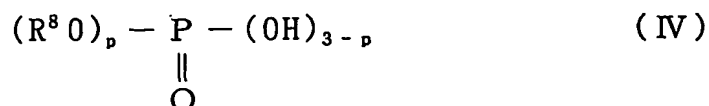
前記反応生成物 (2) は、下記成分 (C) 及び (D) :

(C)(c) 前記一般式 (I) により表されるチタンアルコキシド、及び

(d) 前記一般式 (I) のチタンアルコキシドと、前記一般式 (II) により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物からなるチタン化合物成分 (C) と、

(D) 下記一般式 (IV) :



[上記式 (IV) において、 R^8 は1～20個の炭素原子を有するアルキル基又は6～20個の炭素原子を有するアリール基を表し、 p は1又は2の整数を表す。]

により表される少なくとも1種の化合物からなるリン化合物成分 (D) と、

の反応生成物である

ことを特徴とするポリエステル繊維。

2. 前記触媒用混合物 (1) の成分 (A) 及び前記触媒用反応生成物 (2) の成分 (C) の各々において、チタンアルコキシド (a) 及びチタンアルコキシド (c) の各々と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比が2 : 1～2 : 5の範囲内にある、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維。

3. 前記触媒用反応生成物 (2) において、成分 (D) の成分 (C) に対する反応量比が、成分 (D) に含まれるリン原子のモル量の成分 (C) に含まれるチタン原子のモル量の比 (P/Ti) に換算して、1 : 1～3 : 1の範囲内にある、請求の範囲第1又は2項に記載のポリエステル繊維。

4. 前記触媒用反応生成物 (2) に用いられる一般式 (IV) のリン化合物が、モノアルキルホスフェートから選ばれる、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維。

5. 前記ジアルキル芳香族ジカルボキシレートエステルは、チタン化合物含有触媒の存在下に、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエ

ステルと、アルキレングリコールとのエステル交換反応により製造されたジエステルである、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維。

6. 前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、及びジフェノキシエタンジカルボン酸から選ばれ、前記アルキレングリコールが、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール及びドデカメチレングリコールから選ばれる、請求の範囲第1又は2項に記載のポリエステル繊維。

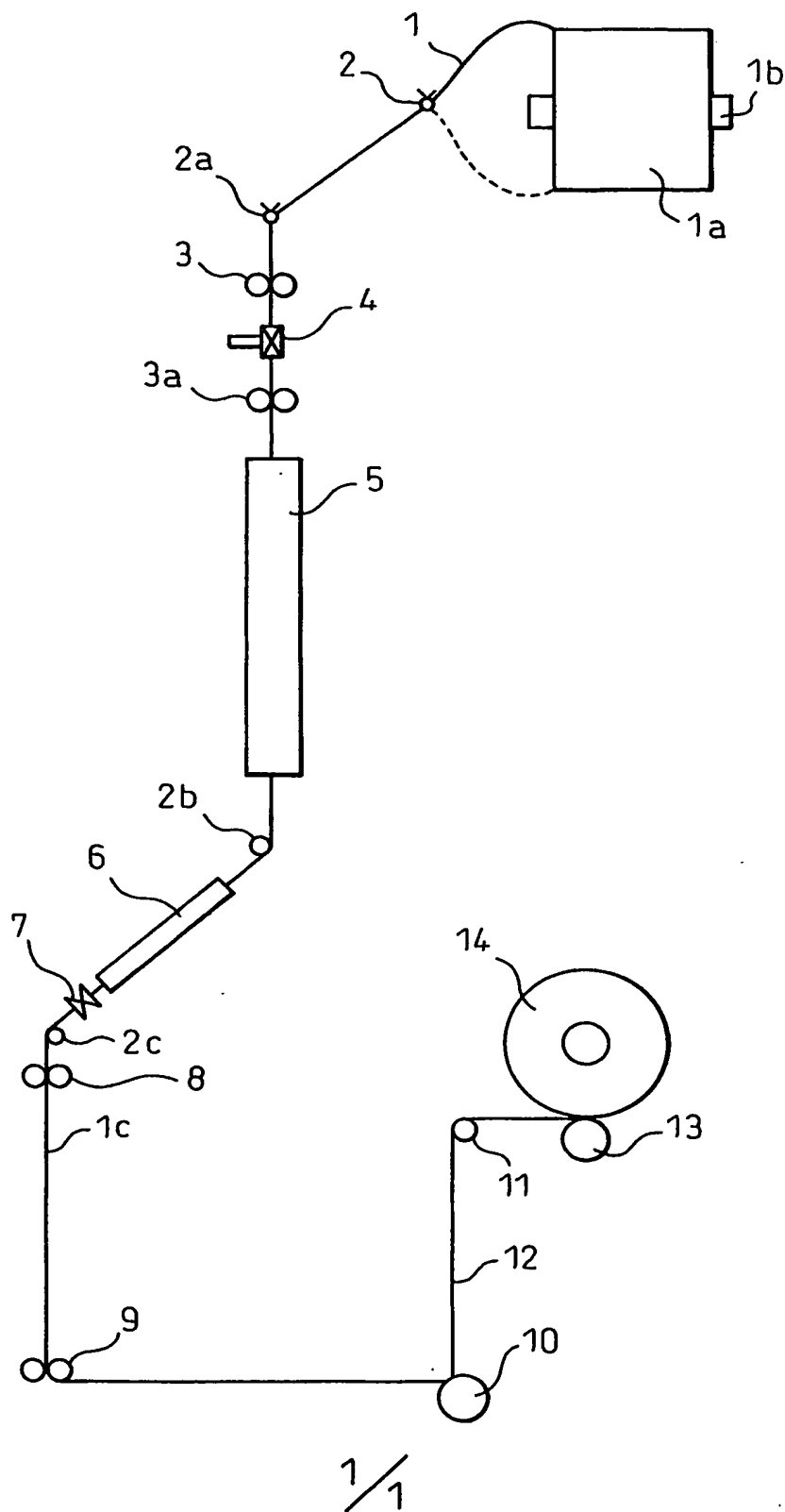
7. 前記ポリエステルポリマーが、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートから選ばれる、請求の範囲第1項に記載のポリエステル繊維。

8. 前記ポリエステルポリマーが0.45～0.70の固有粘度（35℃のオルソクロロフェノール溶液の粘度から測定）を有する、請求の範囲第1～7項のいずれかに記載のポリエステル繊維。

9. 請求の範囲第1～8項のいずれか1項に記載のポリエステル繊維を含む仮撚加工糸。

10. 前記ポリエステル繊維仮撚加工糸の $L^*a^*b^*$ 表色系（JIS Z 8729）における、 L^* 値と b^* 値との差が、91.0～99.0の範囲内にある、請求の範囲第10項に記載の仮撚加工糸。

Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D01F6/62, C08G63/87

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D01F6/62, 6/84, 6/92, C08G63/00-63/91.

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 54-45397 A (Teijin Ltd.), 10 April, 1979 (10.04.79), Full text (Family: none)	1-10
X	JP 54-43295 A (Teijin Ltd.), 05 April, 1979 (05.04.79), Full text (Family: none)	1-10
X Y	JP 2000-319370 A (Teijin Ltd.), 21 November, 2000 (21.11.00), Full text (Family: none)	1-10 1, 2, 5-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 March, 2004 (30.03.04)Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/16966

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 1156070 A (SK Chemical Co., Ltd.), 21 November, 2001 (21.11.01), Full text & JP 2001-323054 A & US 2001/0056173 A	1, 5, 6, 8-10 1, 5-10
Y	US 4254018 A (Akzona Inc.), 03 March, 1981 (03.03.81), Full text & JP 53-106751 A	1, 2, 5-10
P, X	JP 2003-293222 A (Teijin Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Full text (Family: none)	1, 2, 5-10
P, X	JP 2003-160656 A (Teijin Ltd.), 03 June, 2003 (03.06.03), Full text (Family: none)	1-10
P, X	JP 2003-160655 A (Teijin Ltd.), 03 June, 2003 (03.06.03), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 2001-278971 A (Teijin Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Full text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ D01F6/62, C08G63/87

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ D01F6/62, 6/84, 6/92, C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 54-45397 A (帝人株式会社) 1979. 04. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-10
X	J P 54-43295 A (帝人株式会社) 1979. 04. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-10
X	J P 2000-319370 A (帝人株式会社) 2000. 1. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-10
Y		1, 2, 5-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 03. 2004

国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1156070 A (SK Chemical Co., Ltd) 2001. 1 1. 21, 全文 & JP 2001-323054 A	1, 5, 6, 8-10
Y	& US 2001/0056173 A	1, 5-10
Y	US 4254018 A (Akzona Incorporated) 1981. 0 3. 03, 全文 & JP 53-106751 A	1, 2, 5-10
P, X	JP 2003-293222 A (帝人株式会社) 2003. 1 0. 15, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 5-10
P, X	JP 2003-160656 A (帝人株式会社) 2003. 0 6. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-10
P, X	JP 2003-160655 A (帝人株式会社) 2003. 0 6. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-278971 A (帝人株式会社) 2001. 1 0. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-10